

DERWENT-ACC-NO: 2001-400982

DERWENT-WEEK: 200143

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbon dioxide fixation apparatus has spiral radiant tube supplied with hydrogen gas, fixed surrounding the reactor

PATENT-ASSIGNEE: SHIMADZU CORP[SHMA] , ZH CHIKYU KANKYO SANGYO GIJITSU KENKYU[CHIKN]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0223172 (August 6, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 2001046864 A</u>	February 20, 2001	N/A	005	B01J 008/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001046864A	N/A	1999JP-0223172	August 6, 1999

INT-CL (IPC): B01J008/02, B01J019/00 , C01B031/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001046864A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The apparatus includes a reactor (4) enclosing a catalyst (5) to reduce carbon dioxide in the presence of hydrogen. A spiral radiant tube (3) surrounds the reactor for heating the contents inside the reactor. Hydrogen gas burnt using the burner, is sent through the spiral radiant tube.

USE - For reducing carbon dioxide ejected from power plant, steel plant, cement works.

ADVANTAGE - Since spiral radiant tube is used for heating the contents inside the reactor, effective heating is performed.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows cross sectional view of carbon dioxide fixation apparatus. (Drawing includes non-English language text).

Spiral radiant tube 3

Reactor 4

Catalyst 5

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: CARBON FIX APPARATUS SPIRAL RADIANT TUBE SUPPLY HYDROGEN GAS FIX SURROUND REACTOR

DERWENT-CLASS: E36 J04

CPI-CODES: E31-N05C; J04-X;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C108 C530 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807

M411 M424 M740 M750 M904 M905 M910 N102 N163 N441

Specific Compounds

01066K 01066X

Registry Numbers

1066U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1066U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-122089

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-46864  
(P2001-46864A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 8/02		B 0 1 J 8/02	Z 4 G 0 4 6
19/00		19/00	A 4 G 0 7 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-223172

(22)出願日 平成11年8月6日(1999.8.6)

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(71)出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(72)発明者 田中 秀一

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所内

(74)代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

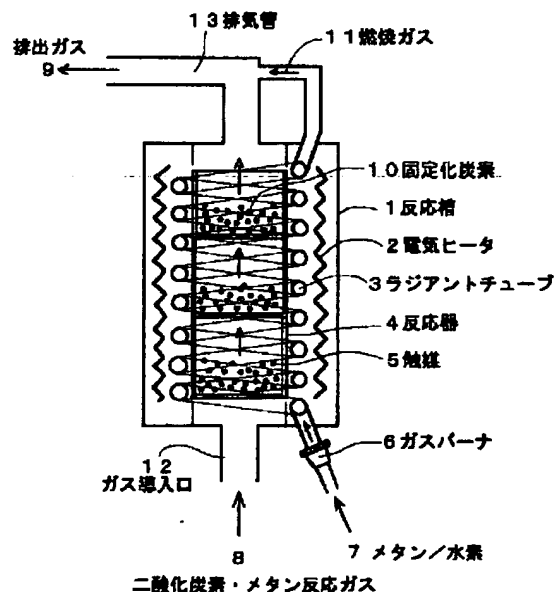
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化炭素固定化装置

(57)【要約】

【課題】 反応槽の加熱源として、熱エネルギーの省力化を図った二酸化炭素固定化装置を提供する。

【解決手段】 触媒5の入った反応器4の外周に、ラジエントチューブ3を巻き、ガスバーナ6で反応ガスの一部のメタンまたはメタンを分解してできる水素を燃焼し、その燃焼ガスをラジエントチューブ3に送り加熱源とする。そして、反応槽1の下部のガス導入口12から二酸化炭素・メタン反応ガス8を導入し、触媒反応により触媒5の表面に固定化炭素10を固定化する。反応後のガスと燃焼ガス11を反応槽1の上部の排気管13から外部に排出し、循環させる。反応が安定すれば少しの電力で電気ヒータのみで保温する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】二酸化炭素とメタンを反応ガス源として二酸化炭素を固定化する二酸化炭素固定化装置において、反応器の外周に螺旋状に配管された加熱用のラジアントチューブと、メタンガスまたはメタンガスを分解して得る水素ガスを燃焼させる燃焼部とを備え、その燃焼部の熱流を前記ラジアントチューブに流して前記反応器の温度を制御するようにしたことを特徴とする二酸化炭素固定化装置。

【請求項2】上記ラジアントチューブの外側または交互に電気ヒータを設けることを特徴とする請求項1の二酸化炭素固定化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二酸化炭素とメタンをガス源とする二酸化炭素固定化装置に係わり、特に、触媒反応を進めるための反応器の温度制御に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大気中の温室効果ガス濃度を低減するためには、その排出自体を抑えることが不可欠である。その排出削減のために、いろいろな方法が研究されている。大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)や、発電所、製鉄所、セメント工場などから大量に排出されるCO<sub>2</sub>を排出源で固定して再資源化する方法の一つに、例えば、水素(H<sub>2</sub>)雰囲気下でCO<sub>2</sub>を還元し、微粉状炭素に変換する方法が考案されている。その変換方式は、大気や排ガスからCO<sub>2</sub>を分離するCO<sub>2</sub>分離装置や、その分離されたCO<sub>2</sub>を濃縮するCO<sub>2</sub>濃縮装置、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を触媒存在下で反応させて微粉状炭素を生成するCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>反応装置などから構成されている。図2に二酸化炭素発生源から固定化されるまでの系統図を示す。化石燃料15を燃焼させる工場などのCO<sub>2</sub>発生源14から発生するガスを、CO<sub>2</sub>分離装置16に取り込み二酸化炭素のみを分離して、CO<sub>2</sub>濃縮装置17に導入する。CO<sub>2</sub>濃縮装置17で濃縮された二酸化炭素は、外部からの水素またはメタンと混合されてCO<sub>2</sub>固定化装置18に導入される。導入された反応ガスはコンプレッサ18aでガス圧が上げられ、反応槽18cの反応後の戻りのガス熱を交換する熱交換器18bに送られる。暖められた反応ガスは反応槽18cに入り、触媒18dにより分解・固定化され、固定化された炭素は触媒18dの表面に付着する。反応時に発生した温度の高い余剰の水素、水蒸気、未反応の二酸化炭素、メタンが反応槽18cから排出される。そのガスは熱交換器18bで熱交換され凝縮器18eに入り冷却されて、水蒸気は凝縮し、水となって外部に排出される。残りのガスは、再びコンプレッサ18aで圧力を上げられ、循環回路に送り出される。反応槽18aで固定化された触媒/炭素は、反応槽18cの下部の触媒流動槽保持機構18hから取り出され、触媒/炭素分離器18gで、触媒18dと触

媒18d表面に付着した固定化された炭素が分離され、炭素は外部に取り出される。触媒18dは触媒再生器18fで再生され、反応槽18cに再び供給される。

【0003】図3に、CO<sub>2</sub>と、CH<sub>4</sub>を分解してできるH<sub>2</sub>を触媒存在下で反応させて微粉状炭素を生成する二酸化炭素固定化装置を示す。反応槽20の内部には複数段に反応器4が設けられ、反応器4内に触媒5が置かれ、その外側には、触媒反応を促進するための加熱炉21に遠赤外線ヒータ19がセットされ、加熱用ヒータとして働く。二酸化炭素・メタン反応ガス8が、反応槽9の下部に設けられたガス導入口12から導入され、反応立ち上げ時には反応槽20が遠赤外線ヒータ19で加熱される。触媒5の温度は上昇し、メタンガスは触媒反応により炭素と水素に分解する。そして二酸化炭素はその水素と反応して、炭素と水(水蒸気)になる。炭素は触媒5の表面に固定化炭素10として固定化され、水蒸気と余剰の水素と未反応のメタン、未反応の二酸化炭素のガスが反応槽20の中心部に設けられた排気管22から外部に排出ガス9として出る。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の二酸化炭素固定化装置は以上のように構成されているが、二酸化炭素・メタン反応ガス8のメタンガスが触媒5により、最初にCH<sub>4</sub>=C+2H<sub>2</sub>+90.1kJ/molの吸熱反応をしなければ水素が発生しない。水素が存在しなければ二酸化炭素の固定化反応：CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>=C+2H<sub>2</sub>O-96kJ/molが行われない。そのため、反応槽20に加熱炉21が設けられ、加熱源として電気による遠赤外線ヒータ19により、反応器4の温度を昇温している。反応が一定に進行している時、全体の反応は、CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>=2C+2H<sub>2</sub>O-5.9kJ/molとなり、少量の熱を外部から加えるだけでよいが、周囲への熱損失のため、加熱しなければならない。装置が実用化されるにつれて、反応槽は大きくなり、反応槽は500~700℃に加熱されるので、電気加熱のみでは加熱電力が大きくなりすぎる。二酸化炭素固定化を大規模に行うようになればなるほど、その運用に必要な熱エネルギーを省力化しなければならないという課題がある。

【0005】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、反応槽20の加熱源として、二酸化炭素固定化装置のガスを有効に使い、熱エネルギーの省力化を図った二酸化炭素固定化装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の二酸化炭素固定化装置は、二酸化炭素とメタンを反応ガス源として二酸化炭素を固定化する二酸化炭素固定化装置において、反応器の外周に螺旋状に配管された加熱用のラジアントチューブと、メタンガスまたはメタンガスを分解して得る水素ガスを燃焼させる燃焼

部とを備え、その燃焼部の熱流を前記ラジアントチューブに流して前記反応器の温度を制御するようにしたものである。

【0007】また、上記ラジアントチューブの外側、または、交互に電気ヒータを設けるものである。

【0008】本発明の二酸化炭素固定化装置は上記のように構成されており、本装置に用いるメタンガスまたはメタンガスを分解して得る水素ガスを燃焼させ、反応器の外周に螺旋状に配管された加熱用のラジアントチューブに、熱流を通すので、この熱源だけで二酸化炭素の触媒反応を行い、エネルギーの有効利用をすることができる。また、ガス加熱方式に加えて電気ヒータを付けて行うこともできる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の二酸化炭素固定化装置の一実施例を図1を参照しながら説明する。本装置は、反応槽1と、下部に設けられた二酸化炭素・メタン反応ガス8を導入するガス導入口12と、反応槽1内に設けられたラジアントチューブ3に燃焼ガスを送り込むガスバーナ6と、上部に設けられた反応後のガスおよび燃焼ガス11を排出する排気管13とから構成されている。反応槽1は、内部に反応器4が複数段にセットされ、その反応器4の内部に触媒5が入れられ、その外部の円周上に螺旋状にラジアントチューブ3が巻かれている。そして、その外部、またはラジアントチューブ3と交互に電気ヒータ2が設けられている。ラジアントチューブ3は、反応槽1の下部に設けられたガスバーナ6に接続されている。反応ガスとして供給されるメタンガスが分解してできる水素ガスを利用し、その水素ガスを燃焼させ、高温の燃焼ガスがラジアントチューブ3に送り込まれる。ラジアントチューブ3からの熱により、二酸化炭素・メタン反応ガス8が触媒5と反応し、触媒5の表面に固定化炭素10が生成する。触媒5は、例えば、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担体とする $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ などが用いられる。ガスバーナ6で燃焼させるメタンは、供給される反応ガスのメタンを使用し、また、水素は、次のような過程で反応槽1で発生する水素を使用する。反応槽1の下部から二酸化炭素・メタン反応ガス8が導入され、反応器4が電気ヒータ2で加熱されると、触媒5の温度は上昇し、メタンガスは炭素と水素に分解する。そして二酸化炭素はその水素と反応して、炭素と水（水蒸気）になる。炭素は触媒表面に固定化され、水蒸気と余剰の水素と未反応のメタン、未反応の二酸化炭素のガスが、反応槽1の上部の排出管13から排出される。外部で、水素とその他のガス（水蒸気、二酸化炭素、メタンガス）とを分離して、水素を取りだし、ガスバーナ6に供給して燃焼させる。そして、ラジアントチューブ3によって反応器4を昇温する、昇温時はガスによる加熱を行い、所定の温度になれば、電気ヒータ2のみで保温して触媒反応を進行させる。

【0010】次に、本装置の二酸化炭素固定化の過程を説明する。まず、各反応器4に触媒5を載せる。そして、ガスバーナ6でメタン/水素ガス7を燃焼させ、燃焼ガスをラジアントチューブ3に流すと、ラジアントチューブ3が加熱され、触媒5の入った反応器4の温度が、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱される。次に、反応槽1の下部に設けられたガス導入口12から、二酸化炭素・メタン反応ガス8を導入すると、まず、二酸化炭素・メタン反応ガス8の $\text{CH}_4$ ガスが触媒5（ $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担体とする $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ などが充填されたもの）により、 $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 + 90.1\text{kJ/mol}$ の反応をする。そして、二酸化炭素・メタン反応ガス8の $\text{CO}_2$ ガスが触媒5（ $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担体とする $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ などが充填されたもの）により、 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} - 96\text{kJ/mol}$ の反応をする。従って全体の反応は、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} - 5.9\text{kJ/mol}$ となる。反応時の温度が $500\sim 700^\circ\text{C}$ で触媒反応が進んでいるときは、少量の熱を外から加えるだけでよいので、ガスバーナ6のガス燃焼によるラジアントチューブ3の加熱、もしくは、電気ヒータ2によって必要な温度に精度良く制御される。そして、二酸化炭素・メタン反応ガス8は触媒反応により、触媒5の表面に炭素が付着し固定化炭素10として固定化される。反応槽1の上部の排気管13から排出されるガスは、水蒸気と余剰の水素と未反応のメタン、未反応の二酸化炭素のガスであり、水素は燃焼用として使用され、水蒸気は凝縮器で冷却されて水になり外部に取り出され、未反応のメタン、未反応の二酸化炭素のガスは再び循環回路に戻され、反応ガスとして使用される。

【0011】上記の反応式で、二酸化炭素が水素と反応して炭素と水になる過程で、消費される水素量が、メタンが触媒により反応して分解し、炭素と水素になる過程の水素の発生量より少なくなれば、余剰の水素が発生することになる。上記の反応、 $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 + 90.1\text{kJ/mol}$ で発生する余剰の水素を外に取り出し、この水素をガスバーナ6の燃焼ガスとして使用する。

【0012】二酸化炭素固定化を大規模に行うようになればなるほど、その運用に必要な熱エネルギーを省力化しなければならない。そのため、本装置は、反応に使用するメタンガス、もしくはメタンガスの分解で得られる水素を使用して、ガスバーナ6で燃焼させ、反応器4の外周にラジアントチューブ3を熱源としており、従来の電力による電気ヒータ加熱方式に比べてエネルギーの有効利用になる。

【0013】

【発明の効果】本発明の二酸化炭素固定化装置は上記のように構成されており、装置が実用化されるにつれて、反応槽は大きくなる。反応槽は $500\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱されるので、電気加熱のみでは加熱電力が大きくなりす

5

ぎる。本装置では昇温時はガスによる加熱を行い、所定の温度で触媒反応が進行している時には、少ない熱エネルギーでよいので電気ヒータで保温してやれば省エネルギーになり、ランニングコストが低減し、そして、高精度な温度制御が行える。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の二酸化炭素固定化装置の実施例を示す図である。

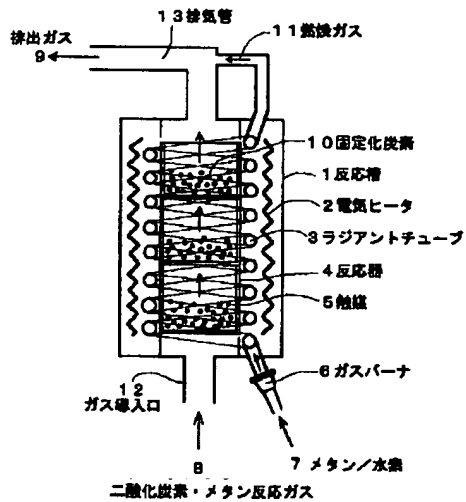
【図2】 二酸化炭素固定化のための装置の系統を示す図である。

【図3】 従来の二酸化炭素固定化装置を示す図である。

【符号の説明】

- |                 |         |
|-----------------|---------|
| 1…反応槽           | 2…電気ヒータ |
| 3…ラジアントチューブ     | 4…反応器   |
| 5…触媒            | 6…ガスバーナ |
| 7…メタン/水素ガス      |         |
| 8…二酸化炭素・メタン反応ガス |         |

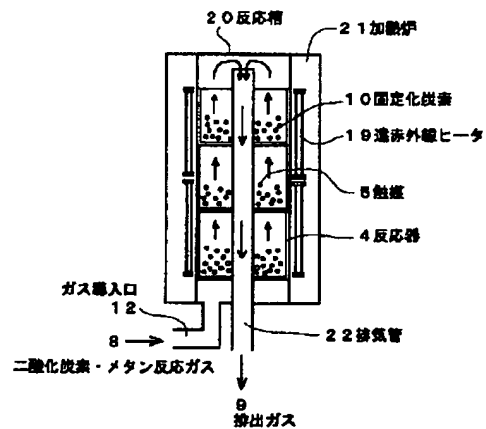
【図1】



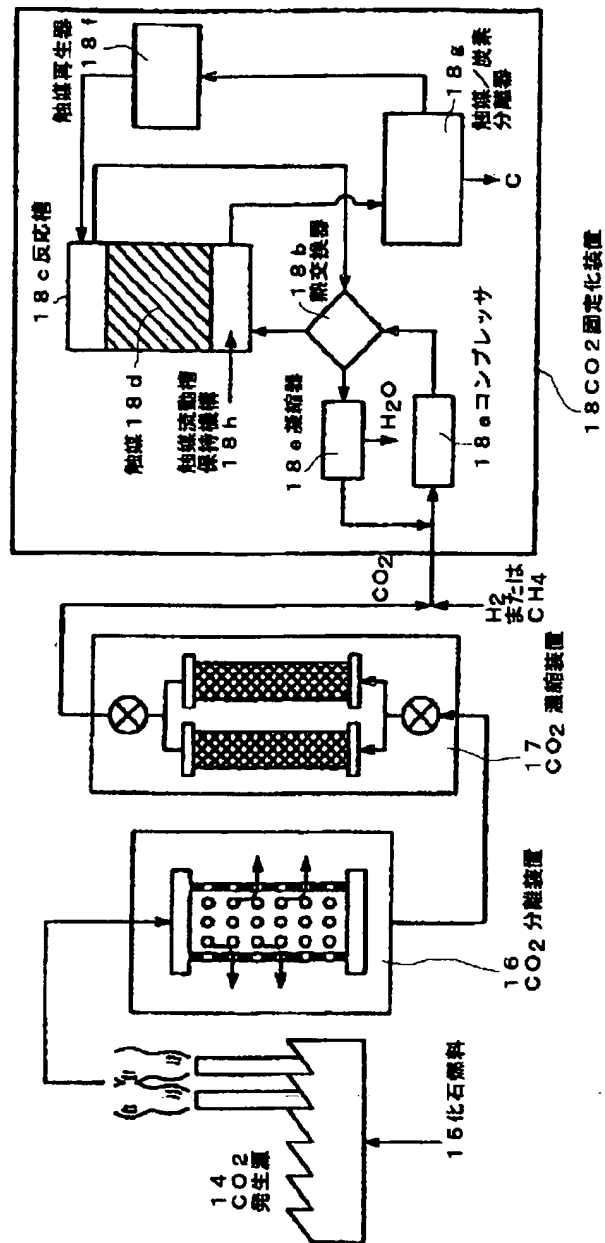
6

- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 9…排出ガス                  | 10…固定化炭素                 |
| 11…燃焼ガス                 | 12…ガス導入口                 |
| 13…排気管                  | 14…CO <sub>2</sub> 発生源   |
| 15…化石燃料                 | 16…CO <sub>2</sub> 分離装置  |
| 17…CO <sub>2</sub> 濃縮装置 | 18…CO <sub>2</sub> 固定化装置 |
| 18a…コンプレッサ              | 18b…熱交換器                 |
| 18c…反応槽                 | 18d…触媒                   |
| 18e…凝縮器                 | 18f…触媒再生器                |
| 18g…触媒/炭素分離器            | 18h…触媒流動槽保持機構            |
| 19…遠赤外線ヒータ              | 20…反応槽                   |
| 21…加熱炉                  | 22…排気管                   |

【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 雅信  
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB02 CC01 CC08 CC09  
4G070 AA01 AB06 BB08 CA01 CB17  
CB18 CC01  
4G075 AA27 BA05 BD04 BD14 CA02  
EA05 EA06 EB25 FB01 FB11